

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-203681
 (43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.CI.

H01M 14/00
 H01L 31/04

(21)Application number : 2001-400593

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

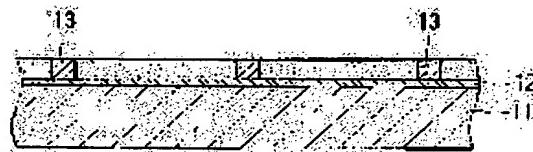
(72)Inventor : OKADA KENICHI
 MATSUI HIROSHI
 TANABE NOBUO

(54) CONDUCTIVE GLASS FOR PHOTOELECTRONIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive glass for a photoelectronic conversion element used for a dye sensitive solar cell or the like of which, surface resistivity is reduced to a great extent and photoelectric conversion efficiency is heightened so as not to reduce the transmission quantity of light.

SOLUTION: The conductive glass for a photoelectric conversion element is formed by forming a transparent conductive film 12 such as ITO, FTO on a glass plate 21 and forming a grid 13 made of metal thin film on the transparent conductive film 12. The grid 13 made of gold, silver, platinum, or the like with a thickness of 1–20 µm, of which, the plane shape is formed into a grid- shape, a comb tooth- shape or the like, and the open area ratio is 90–99%, is formed by a plating method. The sheet resistivity of the conductive glass is 1–0.01 Ω/square and light transmission rate at the wave length of 550 nm is 60–90%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-203681

(P 2 0 0 3 - 2 0 3 6 8 1 A)

(43) 公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51) Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

識別記号

F I

H01M 14/00

H01L 31/04

テーマコード

(参考)

P 5F051

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願2001-400593(P 2001-400593)

(22) 出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 岡田 顯一

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 松井 浩志

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

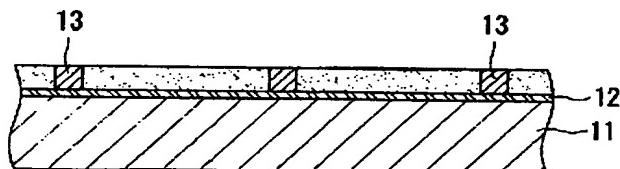
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換素子用導電性ガラス

(57) 【要約】

【課題】色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる導電性ガラスにおいて、その表面の電気抵抗を大幅に低減し、かつ光の透過量が低下しないようにし、光電変換効率を高める。

【解決手段】ガラス板21上にITO、FTOなどの透明導電膜12を設け、この透明導電膜12上に金属薄膜からなるグリッド13を設けて、光電変換素子用導電性ガラスとする。このグリッド13は、その平面形状が、格子状、櫛歯状などであり、金、銀、白金などからなる厚さ $1\sim20\mu\text{m}$ のもので、メッキ法などで作られ、その開口率が90~99%である。また、導電性ガラスのシート抵抗は $1\sim0.01\Omega/\square$ 、波長550nmでの光線透過率が60~90%である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上に金属薄膜からなるグリッドが設けられたことを特徴とする光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項2】グリッドの平面形状が、格子状または歯状であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項3】グリッドの開口率が90～99%であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項4】グリッドをなす金属が、金、銀、白金、クロム、ニッケルのいずれかまたはこれらの2種以上の合金であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項5】グリッドが、メッシュ法により形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項6】グリッドの厚さが、1～20μmであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項7】シート抵抗が、1～0.01Ω/□であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項8】波長550nmでの光線透過率が、60～90%であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラス。

【請求項9】請求項1ないし8のいずれかに記載の光電変換素子用導電性ガラスを用いてなる光電変換素子。

【請求項10】色素増感太陽電池である請求項9記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる導電性ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】色素増感太陽電池は、スイスのグレツエルらが開発したもので、光電変換効率が高く、製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を浴びている。図8は、この色素増感太陽電池の一例(特公平8-15097号公報)を示すものである。

【0003】図中符号1は、透明基板となるガラス板であり、このガラス板1の一面にはインジウムドープ酸化スズ(ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)などの厚さ1μm程度の透明導電膜2が形成されて、導電性ガラス3となっている。この導電性ガラス3の透明導電膜2の上には、酸化チタン、酸化ニオジムなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜4が形成されている。

【0004】また、符号5は、対極となる導電性ガラスであり、上記酸化物半導体多孔質膜4との間には、ヨウ素/ヨウ素イオンなどのレドックス対を含む非水溶液からなる電解液が満たされ、電解質層6となっている。また、電解質層6に代えて、ヨウ化銅、チオシアントンなどの固体のp形半導体からなるホール輸送層を設けるものもある。この色素増感太陽電池では、太陽光などの光が導電性ガラス3側から入射されると、透明導電膜2と対極5との間に起電力が生じる。

10 【0005】ところで、このような色素増感太陽電池にあっては、導電性ガラス3には通常ガラス板としての耐熱ガラス板の表面に透明導電膜2となる厚さ0.5～1μm程度のITOあるいはFTOを予め蒸着、スパッタなどの薄膜形成法により被覆した市販の透明導電ガラスが使用されている。

【0006】しかしながら、この透明導電ガラスは、材料コスト、加工コストが嵩み、かつ透明導電膜2をなすITO、FTOの比抵抗が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 程度であり、銀、金などの金属の比抵抗の約100倍の値を示すことから、透明導電膜2としたときの抵抗値が高く、これにより太陽電池としての光電変換効率が低くなる問題があった。

【0007】このため、透明導電ガラスの透明導電膜2の抵抗を下げるために、透明導電膜2の厚さを厚くすることが考えられるが、透明導電膜2の膜厚を5μm程度に厚くすると、透明導電膜2による光吸収が大きくなり、これによって透明導電ガラスの光線透過率が約75%程度から約20%程度にまで低下し、酸化物半導体多孔質膜3に届く光が減少し、これによっても太陽電池とした際の光電変換効率が低下することになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明における課題は、ガラス表面に設けられる導電層の電気抵抗値が低く、しかも透明性の高い光電変換素子用導電性ガラスを得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、請求項1にかかる発明は、ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上に金属薄膜からなるグリッドが設けられたことを特徴とする光電変換素子用導電性ガラスである。請求項2にかかる発明は、グリッドの平面形状が、格子状または歯状であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。

【0010】請求項3にかかる発明は、グリッドの開口率が90～99%であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。請求項4にかかる発明は、グリッドをなす金属が、金、銀、白金、クロム、ニッケルのいずれかまたはこれらの2種以上の合金であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用

導電性ガラスである。

【0011】請求項5にかかる発明は、グリッドが、メッキ法により形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。請求項6にかかる発明は、グリッドの厚さが、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。

【0012】請求項7にかかる発明は、シート抵抗が、 $1 \sim 0.01 \Omega/\square$ であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。請求項8にかかる発明は、波長 550 nm での光線透過率が、 $60 \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子用導電性ガラスである。請求項9にかかる発明は、請求項1ないし8のいずれかに記載の光電変換素子用導電性ガラスを用いてなる光電変換素子である。請求項10にかかる発明は、色素増感太陽電池である請求項9記載の光電変換素子である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づいて詳しく説明する。図1は、本発明の光電変換素子用導電性ガラスの一例を示すものである。図1において、符号11はガラス板を示す。このガラス板11は、厚さ $1 \sim 5 \text{ mm}$ 程度のソーダガラス、耐熱ガラスなどの板ガラスからなるものである。

【0014】このガラス板11の上には、このガラス板11の全面を被覆する透明導電膜12が設けられている。この透明導電膜12は、ITO、FTOなどの透明で導電性を有する薄膜からなるもので、厚さが $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度のもので、スパッタ、CVDなどの薄膜形成方法により形成されたものである。

【0015】この透明導電膜12上には、金属薄膜からなるグリッド13がこれに密着して設けられている。このグリッド13は、この導電性ガラスを色素増感太陽電池などに用いた際に酸化物半導体多孔質膜で発生した電子またはホールの通路として、上記透明導電膜12とともに働くものである。このグリッド13は、その平面形状が、例えば図2に示すような格子状のものや、図3に示すような櫛歯状のものである。

【0016】図2に示す格子状のグリッド13では、縦 $450 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、横 $2000 \sim 20000 \mu\text{m}$ の長方形形状の開口部14、14...が無数形成されており、格子をなす縦横の金属薄膜からなる線15の線幅は、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ となっている。また、その一辺には集電用の幅広の集電極16が縦方向に伸びて形成されている。図3に示す櫛歯状のグリッド13では、櫛歯をなす金属薄膜からなる幅 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の線15、15...が無数に互いに平行に $450 \sim 2000 \mu\text{m}$ の間隔をあけて形成されて、無数の開口部14、14...が形成されており、それらの一端には集電用の幅広の集電極16が形成されている。グリッド13の平

面形状は、図2および図3に示した格子状および櫛歯状に限られるものではないことは言うまでもない。

【0017】このグリッド13は、後述するように例えばメッキ法などで形成されたものであり、金、銀、白金、クロム、ニッケルなどの金属の1種または2種以上の合金からなり、その線15の厚さは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ となっている。この厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では導電性向上の効果が少なく、 $20 \mu\text{m}$ を越えてもかかる効果は頭打ちとなり、この上に設けられる酸化物半導体多孔質膜よりも厚くなり好ましくない。

【0018】また、このグリッド13の開口率は、 $90 \sim 99\%$ とされる。ここでの開口率とは、単位面積中に占める線15の全面積の比で定義されるものである。この開口率が 90% 未満では光線透過率が低下して入射光量が低下し、 99% を超えると導電性の向上が不十分なものとなる。

【0019】このような導電性ガラスの全表面における透明導電膜12とグリッド13とを加味した全体の表面抵抗（シート抵抗と言う。）は、 $1 \sim 0.01 \Omega/\square$ となり、従来のITO、FTOなどの透明導電膜を設けた透明導電ガラスに比べて、約 $10 \sim 100$ 分の1となっている。このため、極めて導電性の高い導電性ガラスと言うことができる。

【0020】さらに、このような導電性ガラスでは、全表面の平均した光線透過率を高くすることができる。すなわち、グリッド13の存在により導電性が格段に向上升するので、透明導電膜12の厚さを薄くすることができ、しかもグリッド13の開口率が $90 \sim 99\%$ であるので、グリッド13の存在による入射光の遮断もほとんどないためである。したがって、波長 550 nm での光線透過率を 90% 程度にまで高めることができる。

【0021】つぎに、このような導電性ガラスの製造方法の一例について説明する。まず、図4に示す市販のITO、FTOなどの透明導電膜12が設けられた透明導電ガラス17を用意する。このような透明導電ガラス17は、例えば旭硝子（株）、日本板硝子（株）などから入手できる。

【0022】この透明導電ガラス17の透明導電膜12の表面をプラズマ洗浄などにより洗浄し、その上に銀、クロム、ニッケルまたは金をスパッタしてシード層18を設ける。ついで、このシード層18上にドライレジストフィルムを貼り、露光、現像して、図5に示すように、グリッド13の平面形状のパターンを有するマスク19を形成し、さらにペーリング、活性化処理を施す。

【0023】こののち、マスク19から露出しているシード層18上にシード層18を一方の電極として金メッキを施し、図6に示すように、グリッド13となる金層20を形成する。この金メッキには、初めに高電流密度でのストライクメッキを行い、ついで通常の電流密度でのメッキを行う方法が密着性が向上して好ましい。

【0024】この後、残っているマスク19を剥離、除¹⁰去し、マスク19の下に残ったシード層18をエッティング除去し、全体を加熱してグリッド13となる金層20とこの金層20の下にあるシード層18の銀とを合金化する。ついで、全体を洗浄するなどして、図1に示す構造の導電性ガラスが製造される。

【0025】図7は、本発明の導電性ガラスを用いた光電変換素子としての色素増感太陽電池の例を示すものである。図7において、符号21は、図1に示した導電性ガラスである。この導電性ガラス21のグリッド13上には酸化物半導体多孔質膜22が設けられている。

【0026】この酸化物半導体多孔質膜22は、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブなどの半導性を示す金属酸化物微粒子が結合されて構成され、内部に無数の微細な空孔を有し、表面に微細な凹凸を有する多孔質体であって、その厚みが5～50μmものである。この酸化物半導体多孔質膜22は、図7に示すように、グリッド13の開口部14、14···を埋め、かつグリッド13の表面全体を覆うようにして、グリッド13と一緒に結合されている。

【0027】この酸化物半導体多孔質膜22の形成は、上記金属酸化物の平均粒径5～50nmの微粒子を分散したコロイド液や分散液等をグリッド13の表面に、スクリーンプリント、インクジェットプリント、ロールコート、ドクターコート、スプレーコートなどの塗布手段により塗布し、300～800℃で焼結する方法などを行われる。

【0028】また、この酸化物半導体多孔質膜22には、光増感色素が担持されている。この光増感色素には、ビピリジン構造、ターピリジン構造などの配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などが用いられ、用途、金属酸化物半導体の種類等に応じて適宜選択することができる。

【0029】また、符号23は、対極である。この例での対極23は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムの一方の面に銅箔、ニッケル箔などの金属箔を積層した金属箔積層フィルム23aの金属箔の表面に、白金、金などの導電薄膜23bを蒸着、スパッタなどにより形成したものが用いられ、これの導電薄膜23bがこの太陽電池の内面側になるように配置されて、この例の色素増感太陽電池となっている。

【0030】また、対極23としては、これ以外に、金属板などの導電性基板あるいはガラス板などの非伝導性基板23a上に白金、金、炭素などの導電膜23bを形成したものを用いてもよい。また、p型半導体をホール輸送層とする場合には、p型半導体が固体であるため、この上に直接白金などの導電薄膜を蒸着、スパッタなど

により形成してこの導電薄膜を対極23とすることもできる。

【0031】この対極23と導電性ガラス21の酸化物半導体多孔質膜22との15間には電解液が充填されて電解質層24となっている。この電解液としては、レドックス対を含む非水系電解液であれば、特に限定されるものではない。溶媒としては、例えばアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンなどが用いられる。

【0032】レドックス対としては、例えばヨウ素/ヨウ素イオン、臭素/臭素イオンなどの組み合わせを選ぶことができ、これを塩として添加する場合の対イオンとしては、上記レドックス対にリチウムイオン、テトラアルキルイオン、イミダゾリウムイオンなどを用いることができる。また、必要に応じてヨウ素などを添加してもよい。また、このような電解液を適当な高分子マトリックスによりゲル化させた固体状のものを用いてもよい。

【0033】また、電解質層24に代えて、p型半導体からなるホール輸送層を用いてもよい。このp型半導体には、例えばヨウ化銅、チオシアノ銅などの1価銅化合物やポリピロールなどの導電性高分子を用いることができ、なかでもヨウ化銅が好ましい。このp型半導体からなる固体のホール輸送層やゲル化した電解質を用いたものでは、電解液の漏液の恐れがない。

【0034】このような構成の導電性ガラスにあっては、電気伝導性が高い金属薄膜からなるグリッド13が設けられているので、導電性ガラス全体としての電気抵抗値が低くなり、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いた場合には、光電変換効率が高いものとなる。また、低抵抗のグリッド13が存在しているので、透明性の劣る透明導電膜12の厚さを薄くでき、これの透明性を高めることができ、グリッド13の存在により光が遮断されることがないことも起因して、光の透過量が増加し、色素増感太陽電池に用いた際に、酸化物半導体多孔質膜22に入射される光が増加して、これによっても光電変換効率が向上する。

【0035】以下、具体例を示す。厚さ2mmのガラス板上に厚さ0.5μmのFTOが設けられた市販の透明導電ガラス(旭硝子(株)製)を準備した。この透明導電ガラスの上記FTO上に上述の製造方法により、金と銀との合金からなる図2に示すような格子状のグリッドを設けた。

【0036】このグリッドの線の厚さは、5μm、線の幅は、40μm、開口部の大きさは、縦860μm、横5000μmの長方形で、開口率は95%とした。このようにして得られた導電性ガラスのシート抵抗は、0.1Ω/□、波長550nmでの光線透過率は75%であった。

【0037】ついで、この導電性ガラスのグリッド上に

7
酸化物半導体多孔質膜を形成した。この酸化物半導体多孔質膜の形成は、粒径約20nmの酸化チタン微粒子をアセチルニトリルに分散してペーストとし、これを上記グリッド上にバーコード法により厚さ15μmに塗布し、乾燥後400℃で1時間加熱焼成しておこなった。焼成後の酸化物半導体多孔質膜にルテニウム色素を担持した。

【0038】対極として、厚さ2mmのガラス板に厚さ5μmのFTOを設けた透明導電ガラス（市販品）を用意し、上記導電性ガラスと対極とを貼り合わせ、その間隙にヨウ素／ヨウ化物の電解液を充填して電解質層とし色素増感太陽電池を作製した。得られた太陽電池の平面寸法は、100mm×100mmとした。

【0039】これらの太陽電池について、人工太陽光（AM1.5）を照射し、電流－電圧特性を測定し、その発電効率（η）を求めた。その結果、発電効率は2.5%であった。比較のため、グリッドのない市販の透明導電ガラスをそのまま用いて色素増感太陽電池を組み立て、発電効率を求めたところ、0.07%であった。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光電変換素子用導電性ガラスは、ガラス表面に透明導電膜を設け、この透明導電膜上に金属薄膜からなるグリッドを設けたものであるので、導電性ガラスとしての電気伝導度が極めて高いものとなり、かつ透明導電膜の厚さを薄く

することができ、グリッドでの光の遮断がほとんどないため、光透過率が高く、これにより光電変換素子としたときの光電変換効率が高いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子用導電性ガラスの一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明でのグリッドの一例を示す平面図である。

【図3】本発明でのグリッドの他の例を示す平面図である。

【図4】本発明の光電変換素子用導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

【図5】本発明の光電変換素子用導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

【図6】本発明の光電変換素子用導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

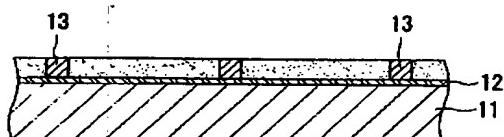
【図7】本発明の光電変換素子用導電性ガラスを用いた色素増感太陽電池の例を示す概略断面図である。

【図8】従来の色素増感太陽電池を示す概略断面図である。

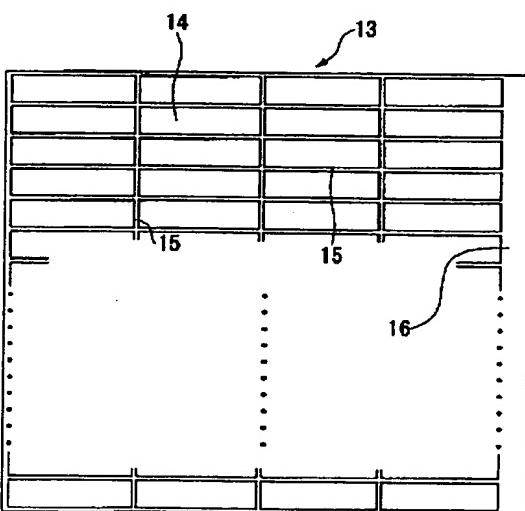
【符号の説明】

- 11…ガラス板、12…透明導電膜、13…グリッド、22…酸化物半導体多孔質膜、23…対極、24…電解質層

【図1】



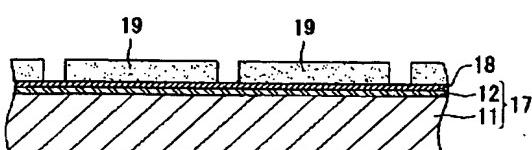
【図2】



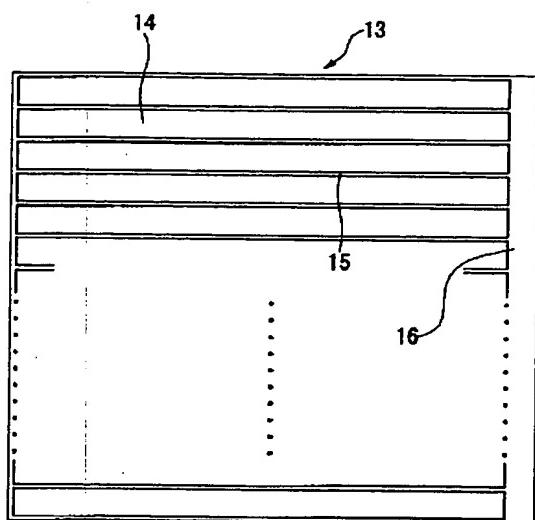
【図4】



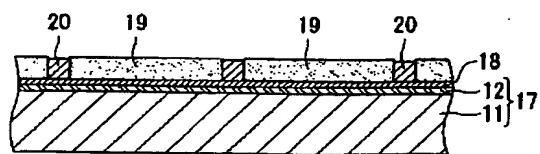
【図5】



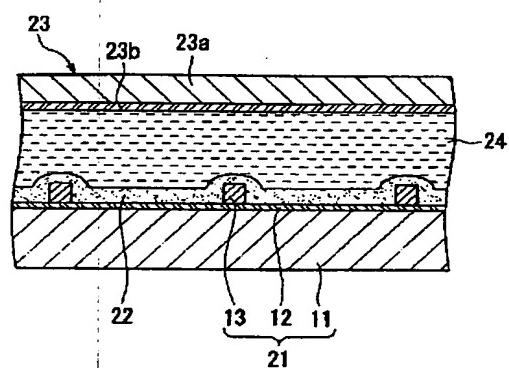
【図 3】



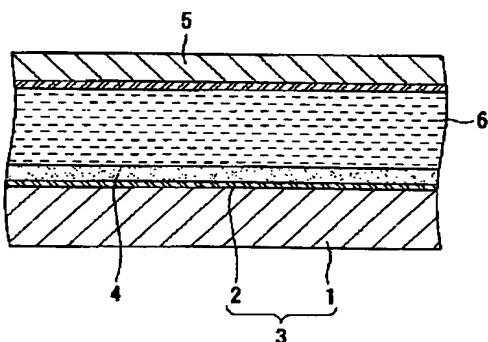
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 BA11 BA16 FA02

FA04 FA06 FA14 FA24 FA30

GA02 GA05

5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 CC09

CC13 CC16 EE01 EE07 EE16

HH01 HH04 HH07 HH08